

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2
2 794 759

⑫ N° d'enregistrement national : 99 07454

⑤① Int Cl⁷ : C 08 G 18/83

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 08.06.99.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.12.00 Bulletin 00/50.

⑫⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : GEMOPLAST Société anonyme —
FR.

⑦② Inventeur(s) : LAGNEAUX DIDIER, DASSIN
STEPHANE, DUMON MICHEL, MECHIN FRANCOISE
et PASCAULT JEAN PIERRE.

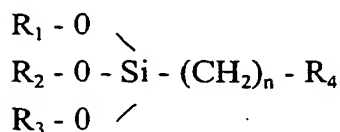
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

⑫④ PROCÉDE DE FABRICATION D'UN POLYURETHANNE THERMODURCISSABLE APRES TRANSFORMATION
A PARTIR D'UN POLYURETHANNE THERMOPLASTIQUE, ET POLYURETHANNE THERMODURCI APRES
TRANSFORMATION SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENU PAR LEDIT PROCÉDE.

⑫⑦ Procédé de fabrication d'un polyuréthane thermodur-
cissable après transformation, à partir d'un polyuréthane
thermoplastique selon lequel on greffe à l'aide d'un agent de
liaison, sur des macromolécules de polyuréthane thermo-
plastique, un organo-silane hydrolysable de formule
générale:

Produit susceptible d'être obtenu par le procédé.



avec R_1, R_2, R_3 = alkyl aliphatique, alkyl aromatique; $n \geq 1$; R_4 étant un radical organique susceptible de réagir
avec ledit agent de liaison, lequel comprend au moins deux
fonctions isocyanate, le polyuréthane thermoplastique ob-
tenu étant apte, après transformation, à s'auto-réticuler au
contact de molécules d'eau de sorte à devenir thermodur-
cissable.

FR 2 794 759 - A1



PROCEDE DE FABRICATION D'UN POLYURETHANNE
THERMODURCISSABLE APRES TRANSFORMATION A PARTIR D'UN
POLYURETHANNE THERMOPLASTIQUE, ET POLYURETHANNE
THERMODURCI APRES TRANSFORMATION SUSCEPTIBLE D'ETRE
5 OBTENU PAR LEDIT PROCEDE

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un polyuréthane thermodurcissable après transformation, à partir d'un polyuréthane thermoplastique. Elle concerne également le polyuréthane thermodurci après
10 transformation, susceptible d'être obtenu par ledit procédé.

Différentes matières thermoplastiques sont mises en œuvre pour l'élaboration de certains produits, tels que tubes de transport de fluides chauds, câbles électriques, roues pleines, joints, silentblochs, semelles de chaussures, etc..
15

Les matières thermoplastiques sont utilisées dans ces différentes applications notamment pour leur facilité de mise en œuvre et leur qualité à température ambiante, souplesse et résistance mécanique. Toutefois, ces matières présentent l'inconvénient d'être peu résistantes physiquement à la chaleur, de sorte que les
20 produits obtenus à partir de ces matières, en fonction de leurs utilisation, présentent une longévité moindre.

Au contraire, les matières dites thermodurcissables, si elles sont effectivement résistantes à la chaleur, restent difficiles à façonner, de sorte que leur emploi est
25 limité.

Au regard de ces différents problèmes, l'objectif a donc été de développer des matières présentant les caractéristiques physiques et la facilité de transformation des matières thermoplastiques dotées des caractéristiques thermomécaniques des
30 matières thermodurcissables, et notamment leur résistance à la température.

Pour ce faire, on a proposé de préparer un polymère thermodurcissable en modifiant des polymères thermoplastiques facilement transformables pour leur permettre de se réticuler après transformation en produit fini.
35

Pour parvenir à cet objectif, un premier procédé consiste à mélanger et extruder un polymère, et notamment un polyéthylène avec un peroxyde. Toutefois, un tel procédé présente l'inconvénient non seulement d'être réalisable à partir d'un

nombre limité de polyéthylène, mais également requiert des installations industrielles très onéreuses.

Un autre procédé consiste à irradier à des doses d'exposition de 80 à 200 K 5 gray un polymère. Toutefois, on note, outre le fait que ce type de traitement est très coûteux, qu'il tend à détruire plutôt qu'à améliorer les polymères mis en œuvre.

Un autre procédé, plus particulièrement décrit dans les documents US-A-3 648 155 et US-A-4 117 195, consiste à greffer un organo-silane hydrolysable 10 comprenant au moins une chaîne insaturée du type vinylique en présence d'un initiateur de greffage des fonctions vinyliques, et notamment le peroxyde, et d'un catalyseur de polycondensation des fonctions silanes. L'hydrolyse et la polycondensation des fonctions silanes permettent la réticulation du polymère pour obtenir la forme thermodurcie.

15

Cependant, tous les procédés ci-avant décrits ne conduisent à des résultats satisfaisants que sur des matières à base de polyéthylène, leur mélange, leurs copolymères ou terpolymères, telles que celles décrites par exemple dans le document FR-A-2 546 172.

20

Cependant, les performances du polyéthylène et de ses dérivés ne sont pas toujours satisfaisantes en fonction des applications envisagées : tenue thermique plus faible, résistance à l'abrasion plus faible, souplesse plus faible, etc...

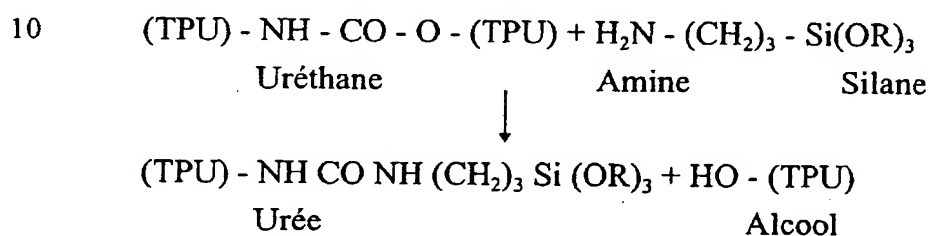
25

On préfère aux polyéthylènes, les polymères du type polyuréthane thermoplastiques (TPU), lesquels présentent des caractéristiques mécaniques très satisfaisantes en fonction des applications envisagées. Toutefois, tous les TPU usuels connus perdent leurs caractéristiques mécaniques à une température d'environ 70°C. Peuvent être également utilisés les polyuréthannes 30 thermodurcissables lesquels restent toutefois très difficiles à travailler.

Le problème posé est donc de développer un procédé de fabrication de polyuréthane conservant les conditions de transformation des polyuréthannes thermoplastiques (TPU) tout en gardant les principales caractéristiques mécaniques 35 et en rajoutant des tenues thermiques améliorées supérieures à la tenue thermique des polyéthylènes réticulés.

Pour ce faire, le Demandeur a proposé un procédé consistant à greffer un organosilane hydrolysable comprenant au moins une chaîne aminée primaire (-NH₂) ou secondaire (=NH) directement sur un polyuréthane thermoplastique.

5 Cependant, lors du procédé de transformation en température, la réaction avec l'amine entraîne une rupture des chaînes macromoléculaires principales. Les silanes se greffent à chacune des extrémités des différents fragments selon le schéma réactionnel suivant :

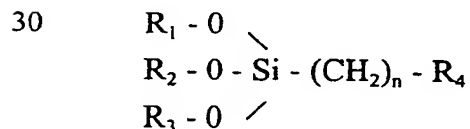


15

On obtient non seulement un TPU greffé de faible poids moléculaire, mais surtout un TPU présentant une résistance thermomécanique faible.

Face à cet inconvénient, le problème était donc de proposer un nouveau
20 procédé permettant de greffer des organo-silanes sur des chaînes macromoléculaires de polyuréthane thermoplastique, sans conduire à la dégradation desdites chaînes.

Pour ce faire, l'invention propose un procédé de fabrication d'un
25 polyuréthane thermodurcissable après transformation, à partir d'un polyuréthane thermoplastique selon lequel on greffe à l'aide d'un agent de liaison, sur des macromolécules de polyuréthane thermoplastique, un organo-silane hydrolysable de formule générale :



avec R₁, R₂, R₃ = alkyl aliphatique, alkyl aromatique ; n ≥ 1 ;

35 R₄ étant un radical organique susceptible de réagir avec ledit agent de liaison, lequel comprend au moins deux fonctions isocyanate, le polyuréthane

thermoplastique obtenu étant apte, après transformation, à s'auto-réticuler au contact de molécules d'eau de sorte à devenir thermodurcissable.

Dans une forme de réalisation préférée, R_4 est choisi dans le groupe
5 comprenant les radicaux NH_2 , NH , SH , OH , phénol, epoxy. Cependant, cette liste n'est pas limitative et R_4 s'entend pour tout radical organique susceptible de réagir avec une fonction isocyanate.

Avantageusement, l'agent de liaison est un diisocyanate de formule générale:

10 $O = C = N - R_5 - N = C = O$, avec R_5 = radical organique

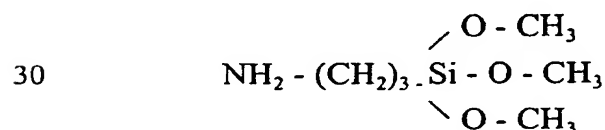
Le Demandeur a en effet constaté que de façon surprenante, la double
sélection de molécules du type organosilane avec $R_4 = NH_2$, NH , SH , OH , phénol,
époxy et de molécules du type isocyanate de fonctionnalité supérieure ou égale à 2,
15 permettait de greffer efficacement les organo-silanes aux chaînes
macromoléculaires de polyuréthane thermoplastique, sans dégrader ces dernières.

Le procédé de l'invention présente un autre avantage qui est celui de pouvoir
s'adapter à tous types de TPU parmi lesquels les esters, les éthers, les carbonates et
20 les caprolactones.

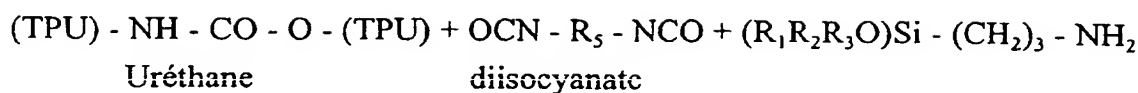
De même, le TPU choisi peut être soit aliphatique soit aromatique.

Enfin, il peut se présenter sous forme amorphe ou semi-cristalline.
25

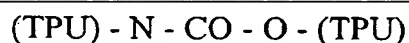
Dans une forme avantageuse de réalisation de l'invention, l'organo-silane est
l'aminopropyltriméthoxysilane, de formule :



Dans ce cas, des réactions entre des liaisons uréthane du TPU et des fonctions
isocyanates conduisent à la formation d'allophanates et de façon simultanée ou
35 légèrement décalée dans le temps, en fonction du procédé de mélangeage, des
réactions isocyanates-amine suivant le schéma réactionnel suivant :



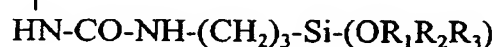
5



10



15



Cette succession de réactions permet de fixer les groupements silanes hydrolysables sur la chaîne TPU sans la dégrader. Le fait de greffer plusieurs silanes sur une même chaîne TPU peut favoriser par ailleurs la réticulation ultérieure.

Après transformation, le polyuréthane thermoplastique obtenu s'auto-réticule à l'humidité par hydrolyse et polycondensation des fonctions silanes greffées sur les différentes chaînes macro-moléculaires du TPU (réaction classique d'hydrolyse et de condensation des silanes).

En tant que diisocyanate, on peut avantageusement utiliser un diisocyanate aromatique, cycloaliphatique, aliphatique ou leurs dimères.

Parmi les diisocyanates aromatiques, on choisit avantageusement le TDI (1-3 diisocyanatométhylbenzène), le 2,4'-MDI (1 isocyanato-2(4-isocyanatophényl) méthylbenzène), le 4,4' MDI (1,1-méthylène bis (4-isocyanatobenzène)), le 2,4-TDI (2,4 diisocyanato-1-méthylbenzène) et le PPDI (1,4-diisocyanatobenzène) ou leurs dimères.

Parmi les diisocyanates cycloaliphatiques, on choisit avantageusement le H₁₂ MDI (1,1-méthylène bis (4-isocyanatocyclohexane)). Bien entendu, la liste des

diisocyanates ci-dessus susceptibles d'être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention n'est pas exhaustive. On peut également mettre en oeuvre le HDI (1,6-diisocyanatohexane), le CHDI (trans-1,4-diisocyanatocyclohexane), le IPDI (5-isocyanato-1-(isocyanatométhyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane), le TMDI (1,6-
5 diisocyanato-2,2,4 (ou 2,4,4)-triméthylhexane), le m-TMXDI (1,3-bis (1-isocyanato-1-méthyléthylbenzene), le p-TMXDI (1,4-bis (1-isocyanato-1-méthyléthylbenzene), le NDI (1,5-diisocyanatonaphthalene), le MDI polymérique (acide isocyanique, polyméthylène polyphénylène ester), le Desmodur R (1,1',1"-méthyllidynetris (4-isocyanatobenzene)), le Desmodur RI (4-isocyanatophenol phosphorothioate (3:1)
10 ester).

Selon une autre caractéristique de l'invention, la concentration en agent de liaison nécessaire à la fabrication du TPU est comprise entre 0,1 et 30 % en poids de TPU, avantageusement entre 3 et 4 % en poids.

15 Pour une concentration inférieure à 1 % en poids de TPU, la quantité d'agent de liaison est insuffisante pour éviter les coupures de chaînes principales du TPU. Il en résulte une perte des propriétés thermomécaniques du polymère réticulé.

20 Pour une concentration supérieure à 30 %, les résultats obtenus ne sont pas meilleurs, de sorte que le procédé devient économiquement moins intéressant.

Parallèlement, la concentration d'organo-silane nécessaire pour obtenir un
25 polyuréthane thermodurcissable après transformation est comprise entre 0,05 et 15% en poids de TPU, avantageusement 2 %.

Pour une concentration inférieure à 0,5 % en poids, la densité du maillage n'est pas suffisante pour obtenir un produit insoluble.

30 Pour une concentration supérieure à 15 % en poids, le prix des constituants devient économiquement moins intéressant.

35

Selon une première forme de réalisation du procédé de l'invention :

- on fait réagir à une température comprise entre 120 et 220° C un mélange de polyuréthane thermoplastique et d'agent liant de sorte à obtenir un TPU réactif ;
- on met ensuite en contact le mélange TPU réactif avec un organo-silane ;
- on récupère enfin le TPU greffé obtenu.

Le polyuréthane thermoplastique obtenu peut être ensuite soit granulé, soit transformé de sorte à obtenir des profilés de forme déterminée.

Ce type de réaction peut se faire en une ou deux étapes, dans différents réacteurs du type extrudeuse, calandreuse, cuve mélangeuse, etc...

Lorsque le procédé de l'invention est effectué par extrusion, on utilise en tant qu'extrudeuse une machine mono ou bi-vis, dont le profil est facilement adaptable à chaque TPU transformé. Dans ce cas, l'extrudeuse comporte au moins deux zones de malaxage et au moins trois zones de température.

La température maximum imposée lors du procédé d'extrusion est comprise entre 120 et 220° C selon la nature du TPU. Ce dernier est introduit avec la molécule comprenant au moins une fonction isocyanate, puis l'organosilane hydrolysable est introduit dans une zone située entre 0 et 0,5 fois la longueur totale de la vis.

Comme déjà dit, le mélange à extruder est granulé en sortie d'extrudeuse ou directement transformé de façon à obtenir des profilés de forme déterminée. Dans le cas de granulés, le procédé présente l'avantage de fournir des semi-produits qui sont à nouveau utilisables dans un autre procédé de transformation, tel que l'extrusion, le calandrage, l'injection, etc ...

Comme déjà dit, le semi-produit des TPU thermodurcissable après transformation peut être obtenu aussi par calandrage ou passage dans un malaxeur interne du type Brabender ou toute autre machine de transformation qui assure un cisaillement de la matière entre 120 et 220° C.

Selon un second mode de réalisation du procédé de l'invention :

- on prépare séparément :

5 . un premier mélange de polyuréthane thermoplastique et d'agent de liaison à une température comprise entre 20 et 60° C, avantageusement 40° C ;

 . un second mélange de polyuréthane thermoplastique et d'organo-silane à une température comprise entre 20 et 60° C ;

- on fait ensuite réagir les deux mélanges ;

- on récupère le TPU greffé obtenu.

10

De même que précédemment, le polyuréthane thermoplastique obtenu est ensuite soit granulé, soit directement transformé.

Bien entendu, l'invention se rapporte également au polyuréthane
15 thermodurcissable après transformation, susceptible d'être obtenu par le procédé ci-avant décrit.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation suivants.

20

La figure 1 est une analyse chromatographique de TPU greffé selon l'exemple 1.

La figure 2 représente l'évolution du point Vicat après réticulation en
25 fonction du pourcentage d'agent de liaison et de l'organo-silane.

Exemple 1

On introduit en pied de trémie d'une extrudeuse bi-vis du TPU
30 commercialisé par GOODRICH sous la marque ESTANE 58201 et 4 pcr de diTDI (dimène de toluène d'isocyanate), (c'est-à-dire 4 % en masse de diTDI). A un tiers de la longueur totale de la vis, on introduit 2,2 pcr de méthylaminopropyl méthoxysilane à des températures de 170 à 180° C.

35

Le produit obtenu est stocké à l'air ambiant pendant une quinzaine de jours.

On introduit la matière dans un solvant du TPU et on constate que plus de 85 % de la matière est insoluble, ce qui prouve que la réticulation a bien eu lieu et donc que le greffage a été efficace.

5 D'autre part, l'analyse chromatographique de la figure 1 montre qu'il n'y a pas de différence notable des masses molaires entre le TPU de base et le TPU greffé, ce qui prouve que les chaînes de TPU ne sont pas dégradées.

Exemple 2

10

Dans une extrudeuse mono-vis de 40 mm de diamètre et de 22 D de longueur, on introduit 3 pcr de MDI dans le TPU commercialisé par GOODRICH sous la marque ESTANE 58277 à 170° C. On obtient des granulés.

15 On réintroduit ces granulés dans la même extrudeuse en présence de 2 pcr de γ -APS (méthoxysilane) à une température de 170° C (ces deux opérations peuvent se faire en une seule étape si l'extrudeuse est dotée d'un système d'incorporation après la trémie).

20 Exemple 3

On introduit dans un malaxeur à 170° C du TPU commercialisé par GOODRICH sous la marque ESTANE 58201. Après 30 secondes, on introduit 2,5 pcr de γ -APS (éthoxysilane) et après 30 secondes, on introduit 4 pcr de TDI. On
25 refroidit la masse fondue.

Exemple 4

Par rapport à l'exemple 3, en lieu et place du malaxeur, on utilise une
30 calandrette portée à 120° C. On fait fondre le TPU commercialisé par GOODRICH sous la marque ESTANE 5715, puis on introduit après 20 secondes 4 pcr de diTDI, puis 30 secondes après, 2,2 pcr de M-APS (méthoxysilane). On refroidit la masse fondue.

Dans les exemples 2, 3 et 4, après quelques jours d'exposition à l'humidité, on vérifie que plus de 80 % de la masse des matières était à chaque fois insoluble et que le point Vicat initial de chaque matière se trouvait augmenté de 40° C.

5 La figure 1, reproduisant l'évolution du point Vicat en fonction du pourcentage de d'isocyanate (rapport molaire [organo-silane/di-isocyanate] = 1), montre que pour une concentration de di-isocyanate supérieure à 4 %, le point Vicat de la matière d'origine est augmenté de 40° C.

10 Ce procédé permet de conserver les caractéristiques mécaniques du polymère de base à des températures supérieures de 40° C.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortent bien de la description.

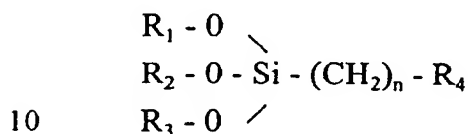
15

On notera en particulier la simplicité du procédé par le fait qu'il ne nécessite pas d'étapes ultérieures après transformation du polyuréthane thermoplastique pour obtenir la réticulation du produit fini.

20

REVENDICATIONS

1/ Procédé de fabrication d'un polyuréthane thermodurcissable après transformation, à partir d'un polyuréthane thermoplastique selon lequel on greffe
 5 à l'aide d'un agent de liaison, sur des macromolécules de polyuréthane thermoplastique, un organo-silane hydrolysable de formule générale :

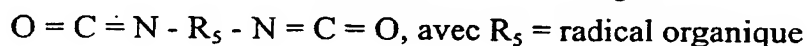


avec R_1, R_2, R_3 = alkyl aliphatique, alkyl aromatique ; $n \geq 1$;

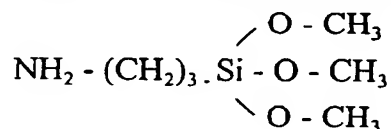
R_4 étant un radical organique susceptible de réagir avec ledit agent de liaison, lequel comprend au moins deux fonctions isocyanate, le polyuréthane thermoplastique obtenu étant apte, après transformation, à s'auto-réticuler au
 15 contact de molécules d'eau de sorte à devenir thermodurcissable.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_4 est choisi dans le groupe comprenant les radicaux NH_2 , NH , SH , OH , phénol, epoxy.

20 3/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de liaison est un diisocyanate de formule générale :



4/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que
 25 l'organo-silane est l'aminopropyltriméthoxysilane, de formule :



30 5/ Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le diisocyanate est choisi dans le groupe comprenant les diisocyanates aromatiques, cycloaliphatiques, aliphatiques et leurs dimères.

6/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que parmi le diisocyanate
 35 aromatique est choisi dans le groupe comprenant le TDI (1-3 diisocyanato-méthylbenzène), le 2,4'-MDI (1 isocyanato-2(4-isocyanatophényl) méthyl-benzène), le

4,4' MDI (1,1-méthylène bis (4-isocyanatobenzène)), le 2,4-TDI (2,4 diisocyanato-1-méthylbenzène) et le PPDI (1,4-diisocyanatobenzène) ou leurs dimères.

7/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le di-isocyanate cycloaliphatique est le H₁₂ MDI (1,1-méthylène bis (4-isocyanatocyclohexane)).

8/ Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la concentration en agent de liaison est comprise entre 0,1 et 30 % en poids du TPU, avantageusement 4 % en poids.

9/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration d'organo-silane est comprise entre 0,05 et 15 % en poids de TPU, avantageusement 2 % en poids.

10/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que:

- on fait réagir à une température comprise entre 120 et 220° C un mélange de polyuréthane thermoplastique et d'agent liant de sorte à obtenir un TPU réactif ;
- on met ensuite en contact le mélange TPU réactif avec un organo-silane ;
- on récupère enfin le TPU greffé obtenu.

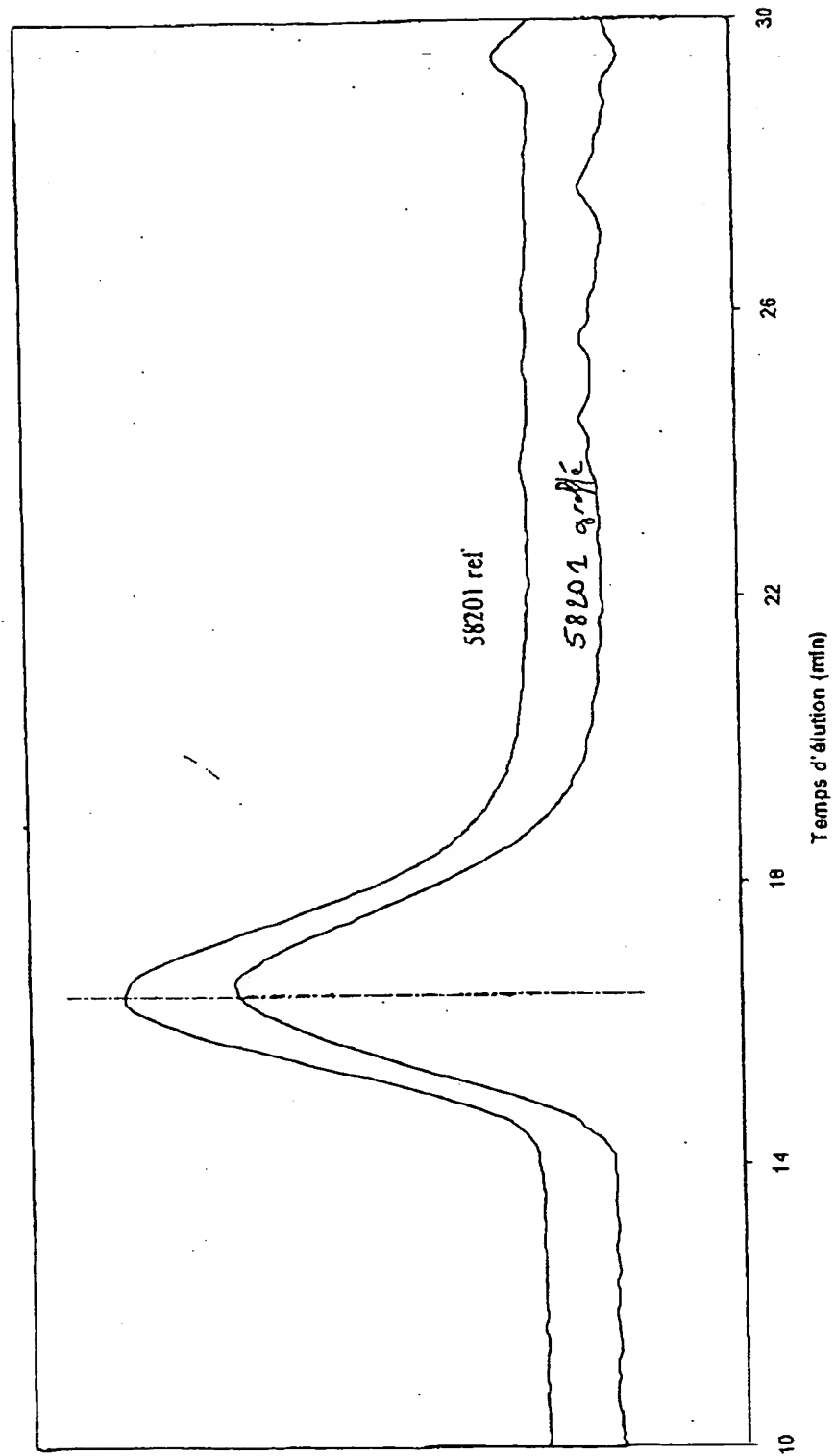
11/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que :

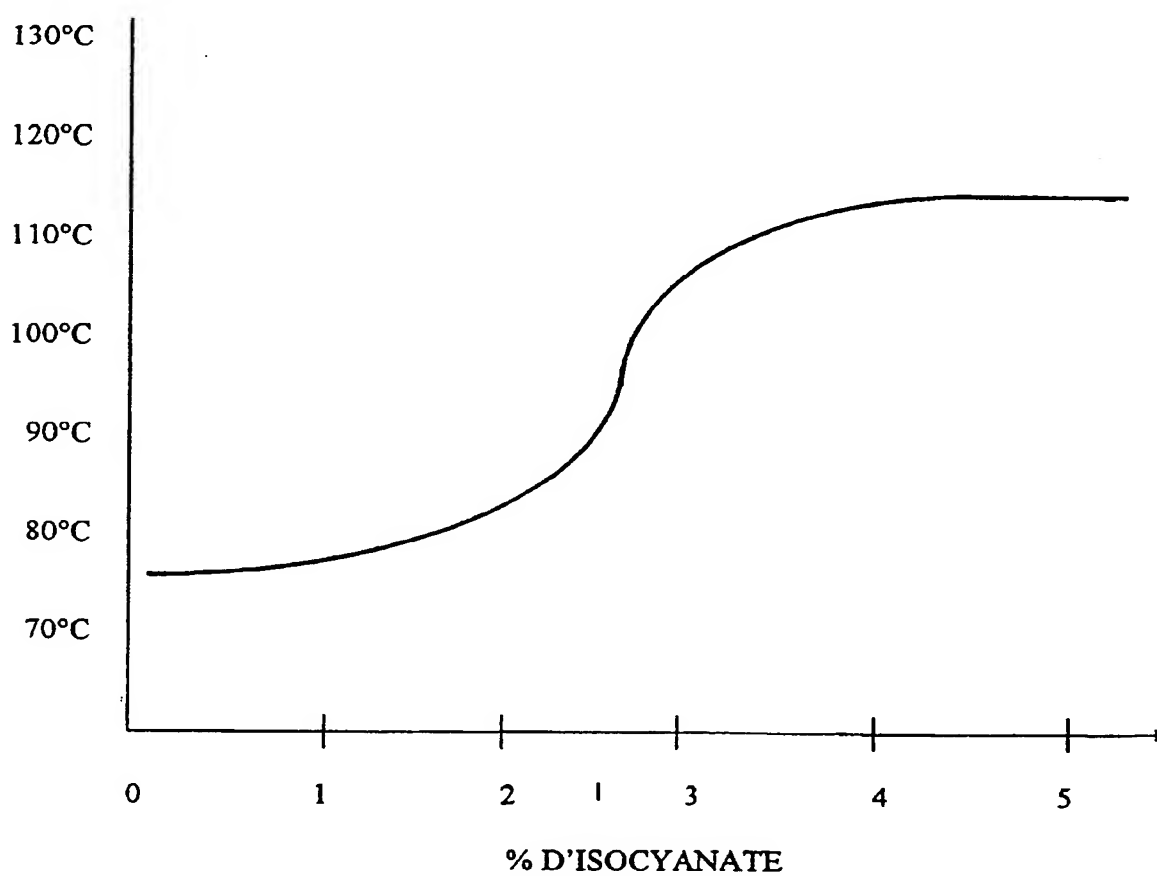
- on prépare séparément :

- un premier mélange de polyuréthane thermoplastique et d'agent de liaison ;
- un second mélange de polyuréthane thermoplastique et d'organo-silane ;
- on extrude ensuite le mélange résultant du premier mélange et du second mélange.

12/ Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le polyuréthane thermoplastique greffé obtenu est ensuite soit granulé, soit directement transformé.

13/ Polyuréthane thermodurcissable après transformation, susceptible d'être obtenu par le procédé objet de l'une des revendications 1 à 12.

FIG 1

FIG 2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 574347
FR 9907454

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 478 176 A (LORD CORP) 1 avril 1992 (1992-04-01) * page 2, ligne 31 - ligne 50 * * exemple 1 * * revendications 1,3,6 *	1-3,5,6, 9,12,13
A	DE 41 15 508 A (INST TECHNOLOGIE DER POLYMERE) 12 novembre 1992 (1992-11-12) * page 2, ligne 8 - ligne 66 * * exemple 1 *	1,3,5,6, 8,11,12
A	EP 0 371 370 A (HENKEL KGAA) 6 juin 1990 (1990-06-06) * page 8, ligne 31 - ligne 54 *	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 282 (C-0850), 17 juillet 1991 (1991-07-17) & JP 03 097750 A (SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD), 23 avril 1991 (1991-04-23) * abrégé *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
2 février 2000		Neugebauer, U
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)